

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-119687

(43)Date of publication of application : 14.05.1996

(51)Int.Cl.

C03C 27/12
B32B 17/10

(21)Application number : 06-249168

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 14.10.1994

(72)Inventor : FUKAI TOMOHIRO

(54) INTERMEDIATE FILM FOR LAMINATED GLASS AND LAMINATED GLASS

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare an intermediate film for laminated glass in which whitening at a peripheral part and the deterioration of adhesive strength under high humidity are suppressed and the built-up of metal carboxylate at the time of producing the intermediate film is reduced and to produce the laminated glass using the intermediate film.

CONSTITUTION: In this intermediate film for laminated glass consisting of a resin composition containing 100 pts.wt. polyvinyl butyral resin, 20-60 pts.wt. plasticizer, 0.001-0.1 pts.wt. metal carboxylate and 0.001-0.1 pts.wt. dicarboxylic acid compd., the acid ellution index of the carboxylic acid compd. in water at 25° C is more than that of the carboxylic acid constituting the metal carboxylate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-119687

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 27/12		D		
B 3 2 B 17/10				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-249168

(22) 出願日 平成6年(1994)10月14日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 深井 知裕

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 合わせガラス用中間膜及び合わせガラス

(57) 【要約】

【目的】 高湿度下における周辺部の白化及び接着力低下が抑えられ、かつ中間膜製造時におけるカルボン酸金属塩のビルドアップが低減された合わせガラス用中間膜及びそれを用いた合わせガラスを提供する。

【構成】 ポリビニルブチラール樹脂100部、可塑剤20～60部、カルボン酸金属塩0.001～0.1部及びカルボン酸化合物0.001～0.1部を含有する樹脂組成物からなる合わせガラス用中間膜において、カルボン酸化合物の25℃、水中での酸解離指数の値が、カルボン酸金属塩を構成するカルボン酸の酸解離指数の値以上であることを特徴とする合わせガラス用中間膜、及びそれを用いた合わせガラス。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリビニルブチラル樹脂 100 部、可塑剤 20～60 部、カルボン酸金属塩 0.001～0.1 部及びカルボン酸化合物 0.001～0.1 部を含有してなる合わせガラス用中間膜であって、カルボン酸化合物の 25℃、水中での酸解離指数の値が、カルボン酸金属塩を構成するカルボン酸の酸解離指数の値以上であることを特徴とする合わせガラス用中間膜。

【請求項 2】 請求項 1 記載の合わせガラス用中間膜に変性シリコンオイルが含まれていることを特徴とする合わせガラス用中間膜。 10

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 記載の合わせガラス用中間膜がガラス板間に挟着されてなることを特徴とする合わせガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐湿性に優れ、且つ中間膜製造時のカルボン酸金属塩の金型等への付着堆積（ビルドアップ）が低減された合わせガラス用中間膜及びそれをを用いた合わせガラスに関するものである。 20

【0002】

【従来の技術】 合わせガラス（積層安全ガラス）は、建築物の窓ガラスや自動車のフロントガラス用等に広く使用されている。この合わせガラスの代表的なものとして、可塑化されたポリビニルブチラル樹脂組成物からなる中間膜を一对のガラス板間に介装して貼り合わせたものがある。

【0003】 この様な合わせガラスは、外部から衝撃が加えられるとガラス部分は破損するとしても、ガラスの間に介装せしめられた中間膜は容易には破損しない。また、ガラスの破損後においてもガラスは中間膜に貼着した状態であるため、その破片が飛散することが少ない。従って、車両や建造物の中の人体がガラスの破片により傷害を受けるのを防止することができる。 30

【0004】 この様な合わせガラスとしての機能を満足するためには、中間膜とガラスとの接着力をある範囲内に調整する必要がある。例えば、ガラス板と中間膜との接着力が小さ過ぎる合わせガラスでは、外部からの衝撃によってガラスが中間膜から剥がれて飛散してしまう。一方、接着力が大き過ぎる場合には、ガラス板と中間膜 40 が同時に割れてしまう。

【0005】 従って、中間膜とガラスとの接着力をある範囲内に調整することは、自動車のフロントガラス等に用いる場合は、衝突事故等の際に運転者及び乗客がガラスへ衝突した時の衝撃を吸収したり、貫通を防止する為に必要であり、また建築物の窓ガラス等に用いる場合は、外部からの飛来物に対して貫通を防止したり、ガラスの飛散を防止する為に必要である。

【0006】 そこで、従来から中間膜とガラス板との接着力を所定の範囲に設定できるように、中間膜用の調整 50

添加剤が種々検討されており、今日では主にカルボン酸の金属塩、特に経時変化の小さい炭素数の少ないものが添加剤として用いられている。このカルボン酸金属塩を中間膜に含有させると、特に中間膜成型時及びオートクレーブの中のような高温において、中間膜中からカルボン酸金属塩が膜表面にブリードして多く集まり、その水吸収性の為に中間膜とガラスの界面とに水分を多く保持することによって接着力を低下させる。従って、カルボン酸金属塩の接着力調整効果は、膜中と膜表面とのカルボン酸金属塩の分布状態を変化させるか、あるいは水分量を変更することによって調整させる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、接着力調整剤（カルボン酸金属塩）を含有した中間膜は、耐湿性に問題がある。すなわち、湿度の高い状態に放置した場合、合わせガラスの周辺部分に白化が生ずる。また、周辺部に接着力の低下する部分が生じる。白化は、本来透明であることが重要な品質である合わせガラスにおいては重大な問題である。また、周辺部の接着力低下は、周辺からのガラスと中間膜の剥離を引き起こすので、やはり大きな問題となる。

【0008】 上記の弊害を低減するために、接着力調整剤の含有量を減少させることも考えられるが、この場合には、初期の接着力が大きくなりすぎ、衝撃により合わせガラスが貫通しやすくなるという問題が生じる。

【0009】 また、合わせガラス中間膜を例えば押し出し成型機によってシート状に成型する場合、カルボン酸金属塩は押し出し前又は押し出し中に一般に水溶液として樹脂組成物中に混合され成型されるが（例えば、特公平 2-41547 号参照）、このような方法では、例えばポリビニルブチラル樹脂のような樹脂組成物へのカルボン酸金属塩の分散性が充分でないため、多量のカルボン酸金属塩を添加する必要がある。さらに、多量のカルボン酸金属塩を添加すると、一部のカルボン酸金属塩は、押し出し成型機の内壁、スクリュウ表面、金型内壁等の樹脂流路壁に付着堆積するという現象（以下「ビルドアップ」と言う。）を引き起こす。この付着物が中間膜の厚み変化、流れスジ、ゴミ、異物などの発生原因になり、押し出し成型機、金型などの内壁の分解掃除を頻繁に行わなければならないという問題を生じていた。

【0010】 このようなカルボン酸金属塩の添加による問題点を解決する方法として、特公昭 44-32185 号では、脂肪族モノカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸化合物を単独でポリビニルブチラル樹脂に添加することによって接着力調整効果を持たせる方法が開示されているが、これらのカルボン酸化合物は多量に添加しなければ調整効果がなく、このため中間膜の熱安定性を損なうといった新たな問題点も生じていた。

【0011】 本発明は、これらの欠点に鑑み発明されたものであり、高湿度下における周辺部の白化及び接着力

低下が抑えられ、かつ中間膜製造時のカルボン酸金属塩のビルドアップが低減された合わせガラス用中間膜及びそれを用いた合わせガラスを提供することを目的とする。

【0012】

【課題を達成するための手段】本発明の請求項1記載の合わせガラス用中間膜は、ポリビニルブチラル樹脂100部、可塑剤20～60部、カルボン酸金属塩0.001～0.1部及びカルボン酸化合物0.001～0.1部を含有してなる合わせガラス用中間膜であって、カルボン酸化合物の25℃、水中での酸解離指数の値が、カルボン酸金属塩を構成するカルボン酸の酸解離指数の値以上であることを特徴とする。

【0013】本発明の請求項2記載の合わせガラス用中間膜は、請求項1記載の合わせガラス用中間膜において、変性シリコンオイルを含むことを特徴とする。

【0014】本発明の請求項3記載の合わせガラスは、請求項1又は請求項2記載の合わせガラス用中間膜がガラス板間に挟着されていることを特徴とする。

【0015】次に、本発明をさらに詳細に説明する。

【0016】本発明に用いられるポリビニルブチラル樹脂としては、従来より合わせガラス用中間膜に用いられる種類のものが使用でき、より具体的には、ブチラル化度60～70モル%、重合度1000～2000のポリビニルブチラルが好適に使用される。

【0017】本発明に用いられる可塑剤としては、エチレングリコールジ-2-エチルブチレート、1,3-プロピレングリコールジ-2-エチルブチレート、1,4-プロピレングリコールジ-2-エチルブチレート、1,4-ブチレングリコールジ-2-エチルブチレート、1,2-ブチレングリコールジ-2-エチルブチレート、ジエチレングリコールジ-2-エチルブチレート、ジエチレングリコールジ-2-エチルヘキソエート、ジプロピレングリコールジ-2-エチルブチレート、トリエチレングリコールジ-2-エチルペントエート、トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキソエート、テトラエチレングリコールジ-2-エチルブチレート、ジエチレングリコールジカプリエート、トリエチレングリコールジカプリエート等が挙げられる。

【0018】これら可塑剤の添加量は、本発明においてポリビニルブチラル樹脂100重量部に対して20～60重量部の範囲が好ましい。可塑剤の部数が20部未満であると、ポリビニルブチラル樹脂の可塑化効果が不十分のため成型ができなくなる。また、60重量部を超えると相溶しなくなり、可塑剤が分離してしまうため、好ましくない。より好ましくは、30部～50部の範囲である。

【0019】本発明に用いられるカルボン酸金属塩としては、炭素数が12以下の脂肪族モノまたはジカルボン酸のアルカリまたはアルカリ土類金属塩が好ましく用い

られる。金属成分としては、Mg、Na、K等、またカルボン酸としては酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、オクタン酸、コハク酸、アジピン酸等が挙げられる。好ましいカルボン酸金属塩の例としては、酢酸カリウム、酢酸マグネシウム、プロピオン酸カリウム、プロピオン酸マグネシウム、プロピオン酸ナトリウム、カプロン酸マグネシウム、カプロン酸ナトリウム、2-エチルカプロン酸マグネシウム、2-エチルカプロン酸ナトリウム、カプリル酸マグネシウム、カプリル酸ナトリウム、オクタン酸マグネシウム、コハク酸マグネシウム、コハク酸ナトリウムなどが挙げられるが、これらの中でも酢酸カリウム、酢酸マグネシウムが好ましい。

【0020】カルボン酸金属塩の添加量は、0.001～0.1部であることが好ましい。カルボン酸金属塩の添加量が0.001部未満であると、接着力調整効果がなくなるので、好ましくない。また、0.1部を超えると、耐湿性向上、ビルドアップ低減の効果を損なうので、好ましくない。より好ましい添加量は、0.005～0.05部である。

【0021】本発明に用いられるカルボン酸化合物は、少量の添加量で大きな接着力調整効果を得るために、25℃（室温付近）、水中での酸解離指数が、カルボン酸金属塩を構成するカルボン酸の酸解離指数の値以上のものが用いられる。なお、脂肪族モノカルボン酸の酸解離指数は、解離段が1のため酸解離指数は1定数であるが、ジカルボン酸は解離段が2のため、酸解離指数は2定数ある。この場合は、高次（解離段2）の酸解離指数を選定基準として設定すればよい。

【0022】具体的なカルボン酸化合物としては、例えばプロピオン酸、吉草酸、イソ吉草酸、酪酸、イソ酪酸、2-エチル酪酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸などの脂肪族モノカルボン酸類やコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸や、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸が挙げられる。

【0023】カルボン酸化合物の添加量は、0.001～0.1部の範囲が好ましい。添加量が0.001部未満であると、耐湿性向上、ビルドアップ低減の効果が得られない。また、0.1部を超えると、中間膜の曇りや着色を引き起こすため、好ましくない。より好ましい添加量は、0.005～0.05部である。

【0024】カルボン酸金属塩として酢酸金属塩を使用する場合は、酢酸の25℃、水中での酸解離指数が4.760mol/dm³であるので、この値より大きい酸解離指数を有する吉草酸（4.84）、ヘプタン酸（4.89）、ヘキサン酸（4.86）、プロピオン酸（4.89）、酪酸（4.817）などのモノカルボン酸類やアジピン酸（5.296）、スベリン酸（5.3

27)、フタル酸(5.408)、アゼライン酸(5.333)、グルタル酸(5.272)、コハク酸(5.635)などのジカルボン酸化合物が好適に利用できる。また、他のカルボン酸金属塩を利用する際も、同様に併用するカルボン酸化合物を選定することができる。

【0025】本発明に用いられる変性シリコンオイルとしては、エーテル変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、エステル変性シリコンオイル、アミン変性シリコンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコンオイル、 α -オレフィン変性シリコンオイル、アルコール変性シリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル、メルカプト変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイル及びその共変性タイプ(例えばエーテルエポキシ変性シリコンオイル)等が挙げられる。これらは、一般にはポリシロキサンに変性すべき化合物を反応せしめて得られる粘調な液体である。

【0026】変性シリコンオイルの添加量は、接着力を調整するために必要な量を添加すればよいが、経験的にカルボン酸金属塩と同量程度の添加量が好ましい。カルボン酸金属塩の添加量より多くなりすぎると、パンメル値の経時変化を引き起こすため、好ましくない。

【0027】本発明の合わせガラス用中間膜に用いられる樹脂組成物は、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料、染料等の各種添加剤を含有しても良く、従来公知のものが使用可能である。

【0028】

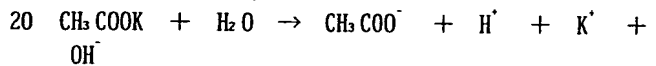
【作用】中間膜を湿度の高い雰囲気にと、周辺部は中間膜が空気と接触しているために水分率が高くなる。カルボン酸金属塩を含む場合には、その添加量に応じて白化が進む。これは、カルボン酸金属塩が膜中で微小な結晶として存在し、これを中心として水分が凝集して光を散乱するためと考えられる。

【0029】従って、カルボン酸金属塩の量を減らすことで周辺からの白化距離を短くすることができるが、接着力調整の為に所定の量を入れる必要がある。本発明の合わせガラス用中間膜に用いられる樹脂組成物は、酢酸マグネシウム、脂肪族飽和カルボン酸化合物の2者で接着力調整しているため、酢酸マグネシウムの添加量を従来に比べて少なくすることができ、この2者を併用することによって非常に大きな調整効果を発揮する。また、変性シリコンオイルを添加することにより、さらに酢酸マグネシウムの添加量を少なくすることができる。これにより、上記耐湿性を改善でき、かつ、カルボン酸金属塩が付着することにより発生するビルドアップも低減できると考えられる。

【0030】本発明に用いられるカルボン酸化合物は、25℃(室温付近)、水中での酸解離指数を、カルボン酸金属塩を構成するカルボン酸の酸解離指数の値以上に設定することにより、少量の添加量で大きな接着力調整効果を得ることができる。以下、その理由を説明する。

【0031】合わせガラスのガラスと樹脂の接着力は、ガラスと樹脂の界面に存在するカルボン酸金属塩から遊離した金属イオンの存在量によって制御される。すなわち、金属イオンの存在量が多いほど金属イオンが水分子を吸着し(水和し)、この水分子がガラスと樹脂との水素結合による接着力を切断することによって接着力が低下する。よって、遊離金属イオンの量を多くすれば接着力は低下し、少なくすれば接着力は上昇する。通常はカルボン酸金属塩の添加量を増減することで遊離金属イオン量を調整しているが、高湿度下における白化、剥離やビルドアップなどの問題が発生する。よって、少ないカルボン酸金属塩の添加量で接着力調整効果を引き出す必要がある。

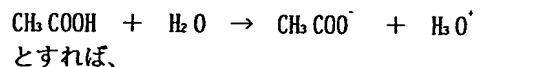
【0032】次に、少ないカルボン酸金属塩の添加量で接着力調整効果を引き出すための手段について、カルボン酸金属塩として酢酸カリウムを使用した場合を例にして説明する。酢酸カリウムは、樹脂中に混合された場合、樹脂中の水分と接触し、以下のように電離すると考えられる。



【0033】この反応は平衡反応であるため、左辺の酢酸カリウムは十分電離せずにそのまま残留している。遊離カリウムイオンを増やすには、この平衡反応を右にずらす必要があるが、このためには右辺の物質量を減らしてやればよい。この方法として、酸を添加して水酸イオンを減少させ、平衡反応をずらすことが考えられる。しかし、このとき添加した酸の酸解離指数が小さいと、右辺の水酸基だけでなく、下記反応で酢酸イオンに対しても作用し、酢酸量が増加する。この結果、平衡反応が左にずれ、遊離カリウムイオンが減少してしまう。



【0034】酢酸イオンに大きな影響を与えずに、水酸イオンと反応する必要最少限のプロトンを放出する為には、酢酸より酸解離指数が大きい、すなわち酢酸より解離しにくく酢酸イオンが影響を受けにくい酸を添加すればよい。なお、酸解離指数(pKa)は、酢酸の場合は平衡反応式を



$$\text{pKa}(\text{CH}_3\text{COOH}) = -\text{Log} \frac{(\text{CH}_3\text{COO}^-)(\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

(但し、()は活量を表す。)で定義され、酢酸の電離しやすさを表す酸解離定数の逆数の対数値で表される。

【0035】以上より、少量のカルボン酸金属塩の添加で大きな接着力調整効果を発現するためには、酸解離指数の値が、カルボン酸金属塩中のカルボン酸の酸解離指数の値以上の物質を添加すればよいことがわかる。

【0036】

【実施例】次に、実施例によって本発明に係る合わせガラス用中間膜及び合わせガラスをさらに詳細に説明する。

【0037】実施例及び比較例の合わせガラス用中間膜及び合わせガラスをそれぞれ後述する方法によって作製し、得られた合わせガラスのパンメル値、白化距離、剥離距離及びビルドアップについて評価した。

【0038】パンメル値は、ガラス板と中間膜との接着力が所定の範囲にあるかどうかを判定するための値であり、その数値は3～6であることが望ましい。1以下では剥離しやすく、8以上では耐貫通性が小さくなる。パンメル値は、以下に示す方法で求められる。まず、合わせガラスを $-18^{\circ}\text{C}\pm 0.6^{\circ}\text{C}$ の温度に16時間放置して調整し、これを頭部の重量が0.45kgのハンマーで打ってガラスの粒径が6mm以下になるまで粉碎し、ガラスが部分剥離した後の中間膜の露出度をあらかじめグレード付けした限度見本(表1参照)で判定する。

【0039】

【表1】

中間膜の露出度(%)	パンメル値
100	0
90	1
85	2
60	3
40	4
20	5
10	6
5	7
2以下	8

【0040】白化距離及び剥離距離は、白化部分及び剥離部分の幅をそれぞれ合わせガラスの周辺から測定したものである。また、ビルドアップは、押し出し成型機の内壁等に着堆積したカルボン酸金属塩の厚さを測定したものである。

【0041】実施例1

表2に示すように、ポリビニルブチラル樹脂として、ブチラル化度65モル%、アセチル化度1モル%、残存ビニルアルコール34モル%で、重合度1700のポリビニルブチラル樹脂100部、可塑剤としてトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート40部に対し、酢酸マグネシウム(酢酸の酸解離指数: 4.760mol/dm^3)0.015部、カルボン酸化合物としてヘキサン酸(酸解離指数:4.86)を0.05部配合し、ライカイ機を用いて混合した。この際、酢酸マグネシウムは16.7%水溶液として混合した。なお、以下の表2及び表3に示した量は全て固形分の量を示す。

【0042】

【表2】

		酢酸マグネシウム	酢酸カリウム	オクタ酸マグネシウム	モノカルボン酸		ジカルボン酸		変性シリコンオイル
					ヘキサン酸	オクタン酸	アジピン酸	アゼライン酸	
酸解離指数		4.760	4.760	4.894	4.860	4.894	5.296	5.333	
実施例	1	0.015	0	0	0.05	0	0	0	0
	2	0.015	0	0	0	0.05	0	0	0
	3	0	0.015	0	0.05	0	0	0	0
	4	0.01	0	0	0	0	0.01	0	0
	5	0.01	0	0	0	0	0	0.01	0
	6	0.01	0	0	0.05	0	0	0	0.025
	7	0.01	0	0	0	0.05	0	0	0.025
	8	0.01	0	0	0	0	0.05	0	0.025
	9	0	0	0.01	0	0	0.01	0	0
比較例	1	0.025	0	0	0	0	0	0	0.025
	2	0.025	0	0	0	0	0	0	0
	3	0.04	0	0	0	0	0	0	0
	4	0.05	0	0	0	0	0	0	0
	5	0.015	0	0	0	0	0	0	0
	6	0.015	0	0	0.3	0	0	0	0
	7	0	0	0.01	0.01	0	0	0	0

【0043】得られた樹脂組成物を、図1に示す押し出し成型機を用いてシート状に成型した。この押し出し成型機は、スクリー2を内部に有する押し出し機本体1と、金型3と、本体1と金型3とを接続するための接続部4とを有している。本体1の一端部には原料供給口5が設けられ、本体1の周囲には複数のヒーターH1～H5が配置されている。ヒーターH1～H5の温度は、25～220℃まで金型3側に近いものほど順次高くなっている。

【0044】具体的には、樹脂組成物を原料供給口5に投入し、金型3に押し出してシート状に成型した。このシートの厚みは0.76mmであった。押し出し量としては、200kg/Hrで実施した。

【0045】得られたシートをガラス板間に挟み込み、ロール法で予備接着した。次いで、140℃のオートクレーブで13kg/cm²の圧力で圧着して合わせガラスを得た。得られた合わせガラスのパンメル値を測定し

たところ、5～6の間（所定の3～6の範囲内にある。）であった。また、この合わせガラスを60℃の条件で2週間放置し、経時変化を見る目的で再度パンメル試験を実施したところ、その値は5～6の間であり、経時変化がほとんどないことがわかった。

【0046】同様にして得た合わせガラスを、50℃、湿度100%で2週間放置した。周辺からの白化距離は約3mm程度にとどまり、良好な結果が得られた。その後、直ちにパンメル試験を行ったところ、パンメル値が0の部分は周辺から約4mmまでであり、これも良好な結果であった。また、上記押し出し成型条件で押し出し成型機を10日間連続運転した結果、図1における接続部4の壁に付着堆積した酢酸マグネシウムの厚さは35μmと比較的少なく、良好な結果が得られた。以上の結果を表3に示した。

【0047】

【表3】

		パンメル値		白化距離 (mm)	剥離距離 (mm)	ビルドアップ 厚さ (μm)
		合わせガラス 作製時 (初期値)	60℃で2週間 放置後			
実施例	1	5~6	5~6	4	7	35
	2	5~6	5~6	4	7	35
	3	5~6	5~6	4	8	40
	4	5	5	3	5	20
	5	4	4	3	5	20
	6	5	5	3	4	25
	7	5	5	3	4	25
	8	4	4	2	3	15
	9	4	4	3	4	25
比較例	1	5	5	6	7	200
	2	8	8	6	7	180
	3	5	5	9	18	360
	4	4	4	10	22	480
	5	8以上	8以上	3	5	110
	6	1	1	3	4	35
	7	7	7	3	4	25

【0048】実施例2

表2に示したように、ポリビニルブチラル樹脂として、ブチラル化度65モル%、アセチル化度1モル%、残存ビニルアルコール34モル%で重合度1700のポリビニルブチラル樹脂100部、可塑剤としてトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート40部に対し、酢酸マグネシウム0.015部、カルボン酸化合物としてオクタン酸（酸解離指数：4.894）を0.05部配合し、ライカイ機を用いて混合した。この後、実施例1と同様にして中間膜を作製し、評価を行った結果、表3に示すように、パンメル値、白化距離、剥離距離及びビルドアップともに良好な結果が得られた。

【0049】実施例3

カルボン酸金属塩として酢酸カリウム、カルボン酸化合物としてヘキサン酸を、それぞれ表2に示す量で配合した以外は、実施例1と同様の方法でシートを成型し、評価を実施した。その結果、表3に示すように、パンメル値、白化距離、剥離距離及びビルドアップともに良好な結果が得られた。

【0050】実施例4

カルボン酸金属塩として酢酸カリウム、ジカルボン酸化合物としてアジピン酸（酸解離指数：5.296）を、それぞれ表2に示す量で配合した以外は、実施例1と同様の方法でシートを成型し、評価を実施した。その結果、表3に示すように、パンメル値、白化距離、剥離距離及びビルドアップともに良好な結果が得られた。

【0051】実施例5

カルボン酸金属塩として酢酸カリウム、ジカルボン酸化合物としてアゼライン酸（酸解離指数：5.333）を、それぞれ表2に示す量で配合した以外は、実施例1と同様の方法でシートを成型し、評価を実施した。その

20 結果、表3に示すように、パンメル値、白化距離、剥離距離及びビルドアップともに良好な結果が得られた。

【0052】実施例6

カルボン酸金属塩として酢酸マグネシウム、カルボン酸化合物としてヘキサン酸、変性シリコンオイル（信越化学工業社製、F328S）を、それぞれ表2に示す量で配合した以外は、実施例1と同様の方法でシートを成型し、評価を実施した。その結果、表3に示すように、パンメル値、白化距離、剥離距離及びビルドアップともに良好な結果が得られた。

30 【0053】実施例7

カルボン酸金属塩として酢酸マグネシウム、カルボン酸化合物としてオクタン酸、変性シリコンオイル（信越化学工業社製、F328S）を、それぞれ表2に示す量で配合した以外は、実施例1と同様の方法でシートを成型し、評価を実施した。その結果、表3に示すように、パンメル値、白化距離、剥離距離及びビルドアップともに良好な結果が得られた。

【0054】実施例8

カルボン酸金属塩として酢酸マグネシウム、ジカルボン酸化合物としてアジピン酸、変性シリコンオイル（信越化学工業社製、F328S）を、それぞれ表2に示す量で配合した以外は、実施例1と同様の方法でシートを成型し、評価を実施した。その結果、表3に示すように、パンメル値、白化距離、剥離距離及びビルドアップともに良好な結果が得られた。

【0055】実施例9

カルボン酸金属塩としてオクタン酸マグネシウム（オクタン酸の酸解離指数：4.894）、カルボン酸化合物としてアジピン酸を、それぞれ表2に示す量で配合した以外は、実施例1と同様の方法でシートを成型し、評価

を実施した。その結果、表3に示すように、パンメル値、白化距離、剥離距離及びビルドアップともに良好な結果が得られた。

【0056】比較例1

表2に示したように、ポリビニルブチラル樹脂として、ブチラル化度65モル%、アセチル化度1モル%、残存ビニルアルコール34モル%で重合度1700のポリビニルブチラル樹脂100部、可塑剤としてトリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート40部に対し、酢酸マグネシウム0.025部、変性シリコンオイル（信越化学工業社製、F328S）0.025部を配合し、ライカイ機を用いて混合した。この後、実施例1と同様に中間膜を作製し、評価を行った。その結果、表3に示すように、パンメル値5（経時変化なし）、白化距離6mm、剥離距離8mmと良好であったが、ビルドアップが200 μ mと大きな値を示した。

【0057】比較例2～5

酢酸マグネシウムを表2に示す量で配合した以外は、実施例1同様の方法でシートを成型し、評価を実施した。その結果を表3に示した。

【0058】比較例6

カルボン酸金属塩として酢酸マグネシウム、カルボン酸化合物としてヘキサン酸を、それぞれ表2に示す量で配合した以外は、実施例1と同様の方法でシートを成型

*し、評価を実施した。その結果を表3に示した。

【0059】比較例7

カルボン酸金属塩としてオクタン酸マグネシウム（オクタン酸の酸解離指数：4.894）、カルボン酸化合物としてヘキサン酸（酸解離指数：4.862）を、それぞれ表2に示す量で配合した以外は、実施例1と同様の方法でシートを成型し、評価を実施した。その結果を表3に示した。

【0060】

10 【発明の効果】以上説明した通り本発明は、酸解離指数が所定の範囲内に設定されたカルボン酸化合物を用いることにより、少量の添加量で大きな接着力調整効果が得られるので、耐湿時の周辺部の白化及び接着力低下が抑えられる。また、中間膜製造時のカルボン酸金属塩のビルドアップを低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】押し出し成型機の構成を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 本体
- 20 2 スクリュー
- 3 金型
- 4 接続部
- 5 原料供給口
- H1～H5 ヒータ

【図1】

